

## 分子線を用いたジベンゾフラン分子の超高分解能分光と磁場効果

(神戸大分子フォト<sup>1</sup>・京都大院理<sup>2</sup>) ○山脇三知<sup>1</sup>、笠原俊二<sup>1</sup>、馬場正昭<sup>2</sup>

【序】ダイオキシン類には三つの基本骨格があり、われわれはこれまでにジベンゾ-p-ジオキシンやジベンゾフラン (Fig 1.) の超高分解能分光を行ってきた。<sup>1)</sup> そのうちジベンゾフランでは、これまでに  $S_1 \leftarrow S_0$  遷移の 0-0 バンドと  $0^0_0 + 443 \text{ cm}^{-1}$  バンドについて回転線まで分離したスペクトルを観測した。解析の結果、スペクトル線を帰属することができ、分子定数を精度良く決定した。 $0^0_0 + 443 \text{ cm}^{-1}$  バン

ドは  $S_2$  状態との振電相互作用により遷移が許容されていることを明らかにした。また、これらのバンドでは回転遷移線のエネルギーシフトや線幅の広がりは見られなかった。<sup>2)</sup> 今回、これらのバンドについて、外部磁場下における Zeeman 効果による線幅の広がりを観測するとともに、さらに高エネルギー側の振電バンドについても超高分解能分光を行った。

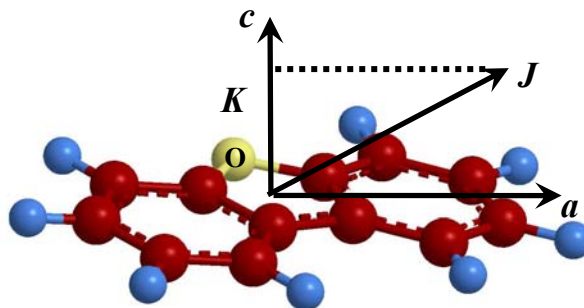


Fig 1. ジベンゾフラン

【実験】単一モード波長可変リングレーザー (Coherent CR699-29 線幅 1 MHz) の出力光を第二次高調波発生外部共振器 (Spectra Physics WavetrainSC) に入射して、単一モード紫外レーザー光 [線幅 2 MHz, 出力 35 mW] を得た。ジベンゾフラン (Wako, 純度 98 %) はエタノールにて再結晶したあと、およそ  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱して  $\phi 0.8 \text{ mm}$  のノズルより差動排気型チャンバーに噴出させ、スキマー ( $\phi 1 \text{ mm}$ ) とスリット (幅 1 mm) により並進方向の揃った分子線を生成した。分子線と紫外レーザー光を直交させて、励起分子の発光を光電子増倍管により検出し、単一光子計数法により測定して、超高分解能蛍光励起スペクトルを得た。得られたスペクトル線の線幅はおよそ 30 MHz であった。レーザー光と分子線が直交する場所に電磁石を設置して、スペクトル線の磁場による変化を観測した。この時、レーザーの偏光は磁場に対して垂直である。

レーザー光の絶対波数は同時に測定したヨウ素分子のドップラーフリー励起スペクトルとヨウ素安定化エタロンの透過パターンにより  $\pm 0.0002 \text{ cm}^{-1}$  の精度で決定した。

【結果と考察】超高分解能レーザー分光を行うことで、回転線まで分離したスペクトルを観測することができる。観測された  $0^0_0 + 443 \text{ cm}^{-1}$  バンドの超高分解能スペクトルの一部を Fig 2. に示す。この領域では  $^4P$  枝 ( $\Delta K_a = 0, \Delta J = -1$ ) が強く観測され、回転線の帰属を図中に示す。(ここで、 $J$  は全角運動量、 $K_a$  はその長軸成分) 上段に磁場の影響がないとき、下段に 1.8 T の磁場を印加したときのスペクトルを示す。磁場による線幅の広がりが見られるが、特に  $K_a = 0$  のとき、強度が大きく減少し、線幅が増大していることが分かる。このように、スペクトル線の広がりには回転量

子数 ( $J, K$ ) の依存性があり、その結果を Fig 3. に示す。線幅の広がり は  $J=33, K_a=0$  でおおよそ  $0.0025 \text{ cm}^{-1}$  であった。0-0 バンドにおいても外部磁場の存在下において Zeeman 効果に起因するスペクトル線の広がりを見出すことができ、同様の ( $J, K$ ) 依存性が見られた。Zeeman 分裂の大きさ

は、 $J$  を一定にしたとき  $K_a=0$  で最大、すなわち、 $K_c (=J-K_a)$  の増大に伴い増加した。このことから、磁気モーメントは面外を向いていることが分かった。( $J, K$ ) 依存性があり、広がりが大きくないことから、三重項の関与は小さく、磁場の広がり は  $J$ - $L$  coupling のよるものと考えられる。これは、ベンゼンやナフタレンの他の芳香族分子と同様の結果である。

現在、さらに詳細な励起ダイナミクスの知見を得るために、状態間摂動の存在が期待される、さらに高エネルギー側のバンドについて、観測を行っており、その結果もあわせて報告したい。

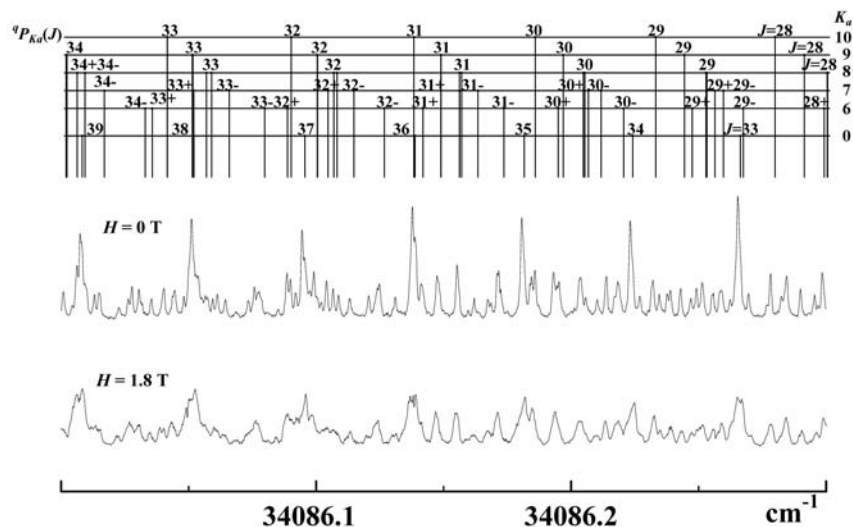


Fig 2. ジベンゾフランの  $0^0_0 + 443 \text{ cm}^{-1}$  バンドの回転遷移と磁場効果

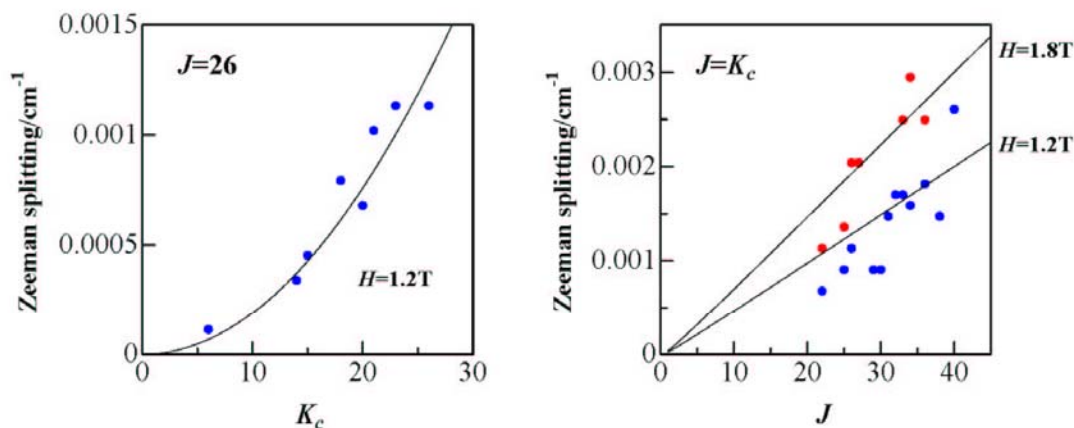


Fig 3.  $0^0_0 + 443 \text{ cm}^{-1}$  バンドにおける外部磁場による Zeeman 効果の ( $J, K_c$ ) 依存性

1) M. Baba, A. Doi, Y. Tatamitani, S. Kasahara and H. Katô, *J. Phys. Chem. A* **108**, 1388 (2004)

2) M. Yamawaki, Y. Tatamitani, A. Doi, S. Kasahara, and M. Baba, *J. Mol. Spectrosc.* **238**, 49 (2006)